

BEST AVAILABLE COPY



(19)

200124810

(11) Publication number:

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(51) Intl. Cl.: D21H 21/22 C08K 5/103 C08K
5/17 C08K 5/20 C08K 5/3445
C08L 3/00 C08L 5/00 C08L 29/04
C08L 33/26 C08L 83/04
C08L 101/14 D21H 17/37

(21) Application number: 2000153270

(22) Application date: 24.05.00

(30) Priority: 24.12.99 JP 11366717

(43) Date of application publication: 14.09.01

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: IKEDA YASUSHI
TADOKORO TAKAAKI
TAKAHASHI HIROMICHI

(74) Representative:

**(54) PAPER QUALITY
IMPROVER FOR
PAPERMAKING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a paper quality improver for papermaking excellent in effects such as an improvement in bulk, brightness or opacity desired for reducing the weight and increasing the amount of a compounded waste paper pulp even by addition thereof in a small amount and further excellent in improving effects on paper strength.

SOLUTION: This paper quality improver for papermaking comprises (A) a compound providing $\geq 4\%$ lyotropic degree

measured by a specific method and satisfying any two or more of (i) $\geq 0.02 \text{ g/cm}^3$ standard degree of improvement in bulk, (ii) ≥ 0.5 point standard degree of improvement in brightness and (iii) ≥ 0.5 point standard degree of improvement in opacity and (B) a water-soluble polymer satisfying at least either one of the specific ranges of the average molecular weight or viscosity.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-248100
(P2001-248100A)

(43)公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51)Int.Cl.⁷

D 21 H 21/22
C 08 K 5/103
5/17
5/20
5/3445

識別記号

F I

D 21 H 21/22
C 08 K 5/103
5/17
5/20
5/3445

テマコード(参考)

4 J 0 0 2
4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-153270(P2000-153270)

(22)出願日 平成12年5月24日 (2000.5.24)

(31)優先権主張番号 特願平11-366717

(32)優先日 平成11年12月24日 (1999.12.24)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 池田 康司

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 田所 敬章

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 撃 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抄紙用紙質向上剤

(57)【要約】

【課題】 少量添加でも、紙の軽量化と古紙パルプの増配合で要望されるパルプシートの嵩向上、白色度向上、不透明度向上等の効果に優れ、更に紙力の向上効果に優れる抄紙用紙質向上剤を提供する。

【解決手段】 特定方法により測定される離水度が4%以上となる化合物であつて、且つ(i)標準嵩向上度が0.02g/cm³以上、(ii)標準白色度向上度が0.5ポイント以上及び(iii)標準不透明度向上度が0.5ポイント以上の何れか2つ以上を満たす化合物(A)と、特定範囲の平均分子量又は粘度の少なくとも何れかを満たす水溶性高分子(B)とを含有する抄紙用紙質向上剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に定義する離水度が4%以上となる化合物であって、且つ下記(i)～(iii)の何れか2つ以上の紙質向上効果をもたらす化合物(A)と、平均分子量が1000～1000万又は25℃での1%水溶液の粘度が1～4000mPa·sの少なくとも何れかを満たす水溶性高分子(B)とを含有し、抄紙工程以前で内添される抄紙用紙質向上剤。

- (i) 標準嵩向上度が0.02g/cm³以上
- (ii) 標準白色度向上度が0.5ポイント以上
- (iii) 標準不透明度向上度が0.5ポイント以上

離水度(%) = $(\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100$
 α : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプ100重量部に対し5重量部添加して抄紙して得た湿潤シートの含水率

α_0 : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプに添加しないで抄紙して得た湿潤シートの含水率

【請求項2】 1種以上の界面活性剤(C)を含有する請求項1記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項3】 化合物(A)が、(A1)オルガノシロキサン、(A2)グリセリルエーテル、(A3)アミド、(A4)アミン、(A5)アミン酸塩、(A6)4級アンモニウム塩、(A7)イミダゾール、(A8)多価アルコールと脂肪酸のエステル、及び(A9)多価アルコールと脂肪酸のエステルであって、当該エステル1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加工エステルからなる群から選ばれる請求項1又は2記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項4】 水溶性高分子(B)が、(B1)ポリアクリルアミド系ポリマー、(B2)ポリビニルアルコール系ポリマー、(B3)澱粉及び変性澱粉、並びに(B4)植物ガムからなる群から選ばれる請求項1～3の何れか1項記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項5】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項1～4の何れか記載の抄紙用紙質向上剤を添加するバルブシートの製造法。

【請求項6】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項1～4の何れか記載の抄紙用紙質向上剤を添加して製造されるバルブシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度や不透明度のような光学的特性を向上させるとともに紙力も向上できる抄紙用紙質向上剤に関する。

【0002】

【従来の技術】地球環境保護の面から、パルプの使用量削減が求められ、その結果、紙の軽量化と古紙パルプの増配合が求められている。しかしながら、単に紙中のパルプ量を削減して得られる紙は、紙が薄くなることによ

る不透明度低下が起り品質の劣るものとなる。また、紙中のパルプ量を低減させる軽量化では、板紙のように厚さの三乗に比例する剛度を要求される紙では、剛度が低下し望ましくない。一方、古紙パルプの配合比率を高めると、古紙パルプ中の残インキ等による白色度の低下や、リサイクル過程でパルプ自体が細くなること等により紙厚が低下し不透明度低下が起こる。従って、紙中のパルプ量を削減すると共に古紙パルプの配合比率を高くすると、得られる紙の不透明度及び白色度が一段と低下する。また、白色度の低下をもたらす古紙パルプを脱墨や漂白により白色度を高めると得られた紙の不透明度は更に減少し好ましくない。

【0003】軽量化による厚さの低下を防止することを目的として、従来より種々の嵩向上方法が試みられてきた。例えば、プレス圧を低くする製造方法は、平滑性が低下し印刷適性が劣るという問題がある。また、架橋パルプを用いる(特開平4-185792号等)、合成繊維と混抄する(特開平3-269199号等)、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たす(特開平3-124895号等)、空隙をもたらす(特開平5-230798号等)等の方法も挙げができるが、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。また、紙用嵩高剤としては、特許第2971447号も知られているが、紙力性能が不十分という問題がある。

【0004】一方、不透明度、白色度を向上させるために、炭酸カルシウム、カオリン、ホワイトカーボン等の無機填料を多量(例えば5～20重量%)に添加する方法が当業界で実施されている。しかしながら、単に無機填料を多量に添加すると紙の重量増加が著しい。たとえパルプ量を削減して無機填料を添加しても、紙の軽量化を達成できない。特に古紙パルプに無機填料を添加する場合は多量必要となり、紙の軽量化は益々困難となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、紙の軽量化と古紙パルプの增量に伴う前記諸問題を解決することであり、具体的には、パルプ表面を改質することで、嵩向上、白色度向上及び不透明度向上の少なくとも2つを達成するとともに紙力も向上できる抄紙用紙質向上剤を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記に定義する離水度が4%以上となる化合物であって、且つ下記(i)～(iii)の何れか2つ以上の紙質向上効果をもたらす化合物(A)と、平均分子量が1000～1000万又は25℃での1%水溶液の粘度が1～4000mPa·sの少なくとも何れかを満たす水溶性高分子(B)とを含有し、抄紙工程以前で内添される抄紙用紙質向上剤を提供する。

- (i) 標準嵩向上度が0.02g/cm³以上
- (ii) 標準白色度向上度が0.5ポイント以上
- (iii) 標準不透明度向上度が0.5ポイント以上

$$\text{離水度 (\%)} = (\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100$$

α : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプ100重量部に対し5重量部添加して抄紙して得た湿潤シートの含水率

α_0 : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプに添加しないで抄紙して得た湿潤シートの含水率

なお、本発明において、水溶性高分子とは、40℃の水で0.1重量%以上の濃度の水溶液を得ることが可能な高分子化合物をいう。なお、40℃以上の温度で溶解させてから冷却して40℃にした場合に0.1重量%以上の濃度を維持できる高分子化合物も含む。

【0007】本発明における離水度、標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度の測定方法を詳述する。

【0008】〔離水度の測定方法〕

(A) 使用パルプ

JIS P 8209のパルプ試験用手すき紙の調製法により調製した手すきパルプシートのハンター白色度 (JIS P 8123) が80±5%であるブナ由来の広葉樹晒しパルプ(以後、LBKPという)を使用する。

(B) 離水度の測定

① LBKPを、25±3℃で一定量をビーターにて離解そしてカナダ標準滤水度 (JIS P 8121) で460±10mLに叩解してパルプ濃度が1.0重量%のLBKPスラリーを得る。このパルプスラリーを抄紙後のシートのLBKP分の坪量が80±2g/m²になるように計り取ってから、硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した後、抄紙用紙質向上剤の1.0重量%のエタノール溶液をパルプ100重量部に対して5重量部(純分)添加し、丸型タッピ抄紙機にて150メッシュワイヤー(面積200cm²)で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートの上に坪量320±20g/m²のろ紙(直径185mm)2枚を重ね、更にその上にコーチプレートを重ねコーティングした後、湿潤シートを取り出す。次いで湿潤シートを前記のろ紙2枚で上下をはさみ、圧力340±10kPaで5分間プレスする。プレス後、速やかに湿潤シートの重量W(g)を秤量する。次に105±3℃、60分間乾燥し、得られた乾燥シートの重量W_d(g)を秤量する。

②上記で求めたW、W_dから、(1)式により含水率α(%)を求める。

$$\alpha (\%) = (W - W_d) / W \times 100 \quad (1)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた含水率をα₀とする。

③上記で求めた含水率α、α₀から、下式(2)より離水度を求める。

$$\text{離水度 (\%)} = (\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100 \quad (2)$$

【0009】〔標準嵩向上度の測定方法〕

① LBKPを、25±3℃で一定量をビーターにて離解そしてカナダ標準滤水度 (JIS P 8121) で460±10mLに叩

解してパルプ濃度が1.0重量%のLBKPスラリーを得る。このパルプスラリーを抄紙後のシートのLBKP分の坪量が80±0.5g/m²になるように計り取ってから、硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した後、抄紙用紙質向上剤の1.0重量%のエタノール溶液をパルプ100重量部に対して0.5重量部(純分)添加し、丸型タッピ抄紙機にて150メッシュワイヤー(面積200cm²)で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートの上に坪量320±20g/m²のろ紙(直径185mm)2枚を重ね、更にその上にコーチプレートを重ねコーティングした後、湿潤シートを取り出す。次いで湿潤シートを前記のろ紙2枚で上下をはさみ、圧力340±10kPaで5分間プレスする。プレス後、シートのみ鏡面ドライヤーを用い105±3℃で2分間乾燥する。乾燥されたシートを20±1℃、湿度65±2%の条件で5時間調湿する。

②調湿されたシートの重量を測定し、下記計算式(3)により坪量(g/m²)を求める。

$$\text{坪量 (g/m²)} = \text{シート重量} / 0.02 \quad (3)$$

次に調湿されたシートの厚さを、紙用マイクロメータを用いて圧力54±5kPaで、10力所測定し、得られる平均値を厚さ(mm)とする。

③上記で得られた坪量と厚さから緊度d(g/cm³)を下式(4)により求める。

$$d = (\text{坪量}) / (\text{厚さ}) \times 0.001 \quad (4)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた緊度をd₀とする。

④上記で求めた緊度d、d₀から、下式(5)より標準嵩向上度を求める。

$$\text{標準嵩向上度 (g/cm³)} = d_0 - d \quad (5)$$

【0010】〔標準白色度向上度の測定方法〕

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8123、ハンター白色度により白色度Bを測定する。また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた白色度をB₀とする。

③上記で求めた白色度B、B₀から、下式(6)より標準白色度向上度を求める。

$$\text{標準白色度向上度 (ポイント)} = B - B_0 \quad (6)$$

【0011】〔標準不透明度向上度の測定方法〕

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8138Aにより不透明度Pを測定する。

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた不透明度をP₀とする。

③上記で求めた不透明度P、P₀から、下式(7)により標準不透明度向上度を求める。

$$\text{標準不透明度向上度 (ポイント)} = P - P_0 \quad (7)$$

50 【0012】このように、所定の方法により1.0重量%

のLBKPスラリーを調製し、①対バルブ5重量%の添加で離水度を測定する、②対バルブ0.5重量%の添加で標準嵩向上度、標準白色度向上度、標準不透明度向上度を測定することにより、本発明の抄紙用紙質向上剤は容易に特定される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で定義する離水度が4%以上となる化合物(A)は、バルブスラリー中に添加されバルブに定着すると、バルブ表面を疎水化するので、バルブと水溶液の界面張力が増大し、抄紙時バルブ間に空隙が多くなり、嵩高いバルブシートが得られたり、光学的に反射率が大きくなることにより、白色度や不透明度が向上したバルブシートが得られるものと考えられる。また、前記化合物の少量添加時のようにバルブ表面の一部しか疎水化されず、バルブ間の空隙が増大せず、嵩高性の発現が少ない場合でも、バルブ間の水素結合数が減少することでバルブ表面積が増大し、光学的に反射率が大きくなり、白色度や不透明度の向上が発現するものと考えられる。なお、白色度は明度(L値)とb値から算出され、L値が大きいほどb値が小さいほど大きくなるが、本発明による白色度向上効果はL値が増大することにより起こると考えられる。従来、バルブ表面の疎水性と嵩高性及び光学的特性との関係については知られていなかったが、本発明者はこの両者に相関があることを見出した。更に上記で規定する離水度が4%以上、好ましくは5%以上となる化合物と特定物性の水溶性高分子とを用いた場合に、少量添加でも嵩、白色度、不透明度が向上し、更に紙力が向上したバルブシートが得られることを見出した。なお、バルブシートとはJIS P 0001に記す紙及び板紙を総称している。

【0014】本発明の離水度が4%以上となる化合物(A)は、本発明で定義する(i)標準嵩向上度が0.02g/cm³以上、好ましくは0.025g/cm³以上、更に好ましくは0.03g/cm³以上、(ii)標準白色度向上度が0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上、更に好ましくは0.9ポイント以上、及び(iii)標準不透明度向上度が0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上、更に好ましくは0.9ポイント以上の(i)～(iii)の何れか2つ以上

を満たすものであり、より好ましくは3つを満たす化合物である。

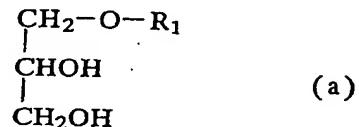
【0015】本発明において、離水度が4%以上となる化合物(A)は、バルブ表面に吸着するための親水基とバルブ表面を疎水化するための疎水基を有する有機化合物が好ましく、(A1)オルガノシロキサン、(A2)グリセリルエーテル、(A3)アミド、(A4)アミン、(A5)アミン酸塩、(A6)4級アンモニウム塩、(A7)イミダゾール、(A8)多価アルコールと脂肪酸のエステル、及び(A9)多価アルコールと脂肪酸のエステルであって、当該エステル1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加工ステルからなる群から、選定することができる。

【0016】(A1)オルガノシロキサンは、25℃の粘度が10～1,000,000mPa·sのメチルポリシロキサン、グリフィン法によるHLBが1～14のポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、HLBが1～14のポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体等が挙げられる。

【0017】(A2)グリセリルエーテルは下記一般式(a)で示される化合物等が挙げられる。

【0018】

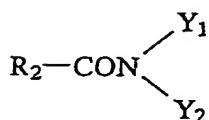
【化1】



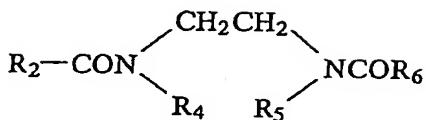
【0019】(式中、R₁は炭素数8～35のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基である。)(A3)アミド、(A4)アミン、(A5)アミン酸塩、(A6)4級アンモニウム塩、(A7)イミダゾールは下記一般式(b)～(j)で示される化合物等が挙げられる。なお、アミン酸塩はイオン化したものも、イオン化していないものも含む。

【0020】

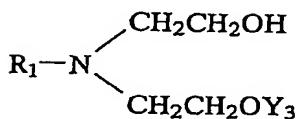
【化2】



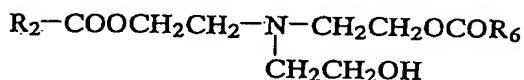
(b)



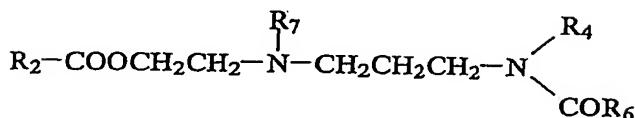
(c)



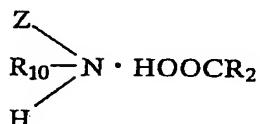
(d)



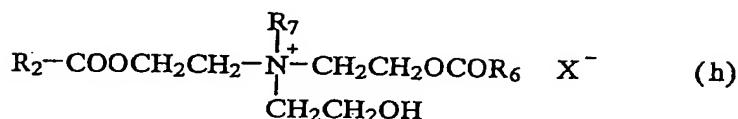
(e)



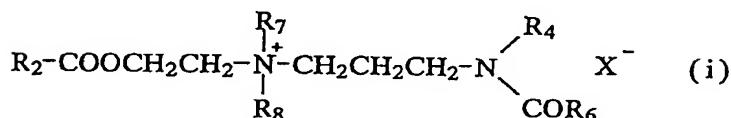
(f)



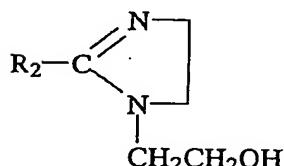
(g)



(h)



(i)



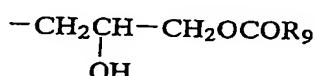
(j)

【0021】〔式中、

*AO: 炭素数2~4のアルキレンオキサイド

Y₁, Y₂: 互いに同一又は相異なって、水素原子、R₄、R₆C₄₀ Y₃: 水素原子又は-COR₆0-、-(AO)_n-COR₃又は-(AO)_n-H

* 【化3】

Z: -CH₂CH₂O(AO)_n-OCOR₉ 又はR₁: 前記一般式(a)と同じR₇, R₈: 炭素数1~3のアルキル基R₂, R₃, R₆, R₉: 炭素数7~35のアルキル基、アルケニルR₁₀: 水素原子又はR₉

基又はβ-ヒドロキシアルキル基

n: 1~20の数で平均モル数

R₄, R₅: 水素原子又は炭素数1~3のアルキル基50 X⁻: 陰イオン]

【0022】また、(A8)、(A9)の化合物を構成する多価アルコールは、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2~24の2~14価アルコールが好ましく、2~8価アルコールがより好ましく、3~6価アルコールが特に好ましい。2価アルコールとしては、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2~10のもの、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。3価以上のアルコールとしては、エーテル基を有していてもよい総炭素数3~24のアルコールで、1分子中の総水酸基数／総炭素数=0.4~1であるもの、例えばグリセリン、ポリグリセリン（平均縮合度2~5）、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、アラビット、マンニット、グルコース、ショ糖等が挙げられる。より好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エーテル基を有していてもよい総炭素数3~12のアルコールで、1分子中の水酸基数／総炭素数=0.5~1である3価以上のアルコールである。特に好ましくはグリセリン、ポリグリセリン（平均縮合度2~4）、ペンタエリスリトールである。

【0023】また、これらのエステルを構成する脂肪酸は、炭素数1~24、好ましくは炭素数10~22の脂肪酸が挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよく、特に直鎖脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸である。特にステアリン酸が好ましい。

【0024】これらのエステルは、公知のエステル化反応及びアルキレンオキサイド付加反応を行うことで得ることができる。例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合物に要すればエステル化触媒を添加し、150~250°Cで反応させることによりエステルが得られ、更にアルカリ触媒等の存在下に炭素数2~4のアルキレンオキサイドを付加することにより、アルキレンオキサイド付加工エステルが得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加後、エステル化してもよい。更に脂肪酸にアルキレンオキサイド付加のみを行つて得られる場合もある。

【0025】このエステルのエステル平均置換度は、好ましくは1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHが10~95当量%置換されたものであり、特に好ましくは1モルの多価アルコール当たり1~2モルのエステル基を有するものである。

【0026】アルキレンオキサイド（以後、A0という）付加工エステルを用いる場合、A0の付加モル数は、エステル1モル当たり平均で0モル超12モル未満であり、0.1~6モルが好ましい。なお、エチレングリコール等のよ

うにA0基となり得る多価アルコールを使用した場合においては、それらもA0基の数に算入する。A0はエチレンオキサイド（以後、E0という）、プロピレンオキサイド（以後、P0という）が好ましい。これらはE0、P0の単独あるいはE0とP0の混合の何れでもよい。本発明では、A0基を含まない多価アルコールと脂肪酸のエステルを用いることが特に好ましい。

【0027】本発明の抄紙用紙質向上剤に用いられる水溶性高分子（B）は、平均分子量が1000~1000万又は25°Cでの1%水溶液の粘度が1~4000mPa·sの少なくとも何れかを満たす水溶性高分子である。この範囲の平均分子量又は粘度であると紙力向上効果に優れる。また、かかる水溶性高分子（B）は、化合物（A）の乳化／分散性能を改善する効果も持つ。好ましい水溶性高分子（B）は、平均分子量2万~600万又は25°Cでの1%水溶液の粘度が1~1000mPa·s、の少なくとも何れかを満たす水溶性化合物である。なお、水溶性高分子（B）の平均分子量及び1%水溶液の粘度は以下の方法で測定されたものである。

【0028】<平均分子量の測定方法>水溶性高分子の1%水溶液（重量基準）を調製し、下記の条件でGPCにて測定した。換算分子量にはブルランを用いた。

[測定条件]

カラム： α -M×2（東ソー）
溶離液： $0.15M\ Na_2SO_4$ / 1%酢酸
流速： $1\ mL/min$
カラム温度： $40^\circ C$
検出器：R I
試料濃度： $5\ mg/mL$

注入量： $100\ \mu L$

【0029】<粘度の測定方法>水溶性高分子の1重量%水溶液を調製し、B型粘度計（東京計器製）にて25°Cの条件下で測定した。回転数は60r/minとし、粘度に応じて、80mPa·s以下はNo. 1ローター、80mPa·s超400mPa·s以下はNo. 2ローター、400mPa·s超1600mPa·s以下はNo. 3ローター、1600mPa·s超8000mPa·s以下はNo. 4ローターのローターを使用した。

【0030】水溶性高分子（B）としては、ポリビニルアルコール系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、ポリエチレンイミン、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂、カルボキシメチルセルロース、澱粉及び変性澱粉、植物ガム等が挙げられるが、特に(B1)ポリアクリルアミド系ポリマー、(B2)ポリビニルアルコール系ポリマー、(B3)澱粉及び変性澱粉、並びに(B4)植物ガムからなる群から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

【0031】(B3)の澱粉としては、例えばトウモロコシ澱粉、パレイショ澱粉、小麦澱粉及びタピオカ澱粉等の天然澱粉が挙げられる。また、(B3)の変性澱粉は、「紙と加工の薬品事典」（テックタイムス発行、1991年）の

11

36~37頁に記載されている、澱粉に物理的及び/又は化学的処理を施した加工澱粉のことであり、特に、例えば次亜塩素酸ソーダや過よう素酸塩等の酸化剤で処理した酸化澱粉や、例えば3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド又はジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩等のカチオン性基を分子中に導入したカチオン化澱粉が好ましい。なお、「紙と加工の薬品事典」の283頁にあるように、上記カチオン化澱粉に更にリン酸基を導入した変性澱粉を両性澱粉と呼ぶことがあるが、本発明ではこれもカチオン化澱粉に含むものとする。特にカチオン化澱粉を用いると、添加量が増大しても嵩向上効果を損なうことなく紙力向上を達成することができ、より好ましい。更にカチオン化澱粉のカチオンの置換度は0.005~0.1が好ましく、0.01~0.08が更に好ましい。なお、カチオン化澱粉のカチオンの置換度は、カチオン化澱粉を構成するグルコース残基1個が有する全水酸基のうち、カチオン基が導入された水酸基の数の平均値のことであり、全水酸基に導入された場合は3になる。

【0032】本発明の抄紙用紙質向上剤において、化合物(A)と水溶性高分子(B)の重量比は、好ましくは(A)/(B)=99.999/0.001~20/80、更に好ましくは95/5~30/70である。

【0033】また、本発明の抄紙用紙質向上剤は、1種以上の界面活性剤(C)を含有することが好ましい。界面活性剤(C)としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系の界面活性剤が挙げられ、好ましくはアニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤であり、更に好ましくは下記のものである。

(C1) 高級脂肪酸塩

例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ロジン酸及びトール油脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩等。

(C2) 高級アルコール硫酸エステル塩

例えばラウリル硫酸エステル、ミリスチル硫酸エステル、パルミチル硫酸エステル、ステアリル硫酸エステル及びオレイル硫酸エステルのナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩。

(C3) アルキルベンゼンスルфон酸塩

例えば直鎖ドデシルベンゼンスルfonyl酸ナトリウム及び分岐鎖ドデシルベンゼンスルfonyl酸ナトリウム等。

(C4) スルホコハク酸ジエステル塩

例えばスルホコハク酸ジエチルヘキシルエステルナトリウム塩、スルホコハク酸ジイソトリデシルエステルナトリウム塩及びスルホコハク酸ジシクロヘキシルスルホコハク酸等。

(C5) ナフタレンスルfonyl酸塩-ホルムアルdehyド縮合物

(C6) ポリカルボン酸塩

12

例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸及びポリマレイン酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びステレンの群から選ばれる2種以上からなる共重合物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩等。

(C7) 第4級アンモニウム塩

塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム及び塩化ジステアリルジメチルアンモニウム等。

【0034】界面活性剤(C)は水溶性高分子(B)と組み合わせることで化合物(A)の乳化/分散を更に向かうことができる。長期保存における分離、ゲル化等を抑制することができる。すなわち、本発明の抄紙用紙質向上剤は、(A)成分と(B)成分の組み合わせにより1日間以上の良好な乳化安定性を有するが、(C)成分を更に組み合わせることで飛躍的に乳化安定性が向上しハンドリング性に優れたものとなる。

【0035】界面活性剤を含有する場合、本発明の抄紙用紙質向上剤における化合物(A)、水溶性高分子

(B)、界面活性剤(C)の重量比は、好ましくは【化合物(A)+水溶性高分子(B)】/界面活性剤(C)が99.999/0.001~70/30、更に好ましくは99.9/0.01~80/20である。

【0036】本発明の抄紙用紙質向上剤は化合物(A)を水溶性高分子(B)又は水溶性高分子(B)/界面活性剤(C)により乳化/分散してから抄紙工程に添加してもよいし、化合物(A)と水溶性高分子(B)をそれぞれ別々に抄紙工程に添加してもよい。

【0037】水溶性高分子(B)又は水溶性高分子

(B)/界面活性剤(C)による化合物(A)の乳化/分散は使用する化合物(A)や水溶性高分子(B)、界面活性剤(C)にもよるが、一般的に行われている乳化/分散処方で行うことができる。例えば転相乳化、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、コロイドミル等を利用した機械乳化等が挙げられる。また乳化/分散時に発泡するようであれば、適量の消泡剤を添加してもよい。

【0038】本発明の抄紙用紙質向上剤は、抄紙工程の何れかにおいて添加されるものであり、そのまま添加してもよいし、必要に応じて水等で希釈して添加してもよい。

【0039】本発明の抄紙用紙質向上剤は、サーモメカニカルパルプ(TMP)等の機械パルプ、LBKP等の化学パルプ等のヴァージンパルプ、古紙パルプ等のパルプ原料に広く適用できる。古紙パルプを配合する場合は、その配合量は原料パルプ中10重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。

【0040】本発明の抄紙用紙質向上剤は、抄紙工程以前の何れかにおいて添加される(内添)。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水

13

されて紙層を形成する抄紙工程以前で、バルバーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にバルブ原料にブレンドできる場所が望ましい。本発明の抄紙用紙質向上剤は、バルブ原料に添加後、そのまま抄紙されバルブシート中に大部分残存することが好ましい。

【0041】なお、抄紙時にはサイズ剤、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤等を添加してもよい。特に、本発明の抄紙用紙質向上剤がその機能を発現するためには、バルブに定着することが重要であり、そのため定着を促進する剤を添加することが好ましい。定着を促進する剤としては、硫酸アルミニウム、アクリルアミド基を有する化合物、ポリエチレンイミン等が挙げられる。定着を促進する剤の添加量はバルブ原料100重量部に対して0.01～5重量部が好ましい。

【0042】本発明の抄紙用紙質向上剤は、バルブ原料100重量部に対して0.01～5重量部の添加が好ましいが、特に0.1～2重量部の少量添加でも嵩高効果、白色度又は不透明度等の光学的特性のうち少なくとも2つが向上するとともに紙力も向上する。

【0043】本発明の抄紙用紙質向上剤となる化合物は、抄紙用嵩向上剤、抄紙用白色度向上剤、抄紙用不透明度向上剤として用いることができる。

【0044】本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたバルブシートは、無添加シートに比べて、嵩高さの指*

14

*標である緊度が0.02g/cm³以上、好ましくは0.03g/cm³以上低いことが好ましく、白色度は0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上高いことが好ましく、不透明度は0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上高いことが好ましく、紙力は化合物(A)単独使用時の紙力を100として105以上、好ましくは110以上であることが好ましい。

【0045】また、本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたバルブシートは、「紙バルブ技術便覧」(紙バルブ技術協会発行、1992年)の455～460頁に記載された品目分類の中の新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙等の紙、又は板紙に好適に用いられる。

【0046】

【実施例】以下、特記しない限り「部」は重量部であり、「%」は重量%である。

製造例

(1) 配合成分

表1に、化合物(A)とその離水度、標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度を示した。なお、離水度の測定時にはアドバンテック東洋(株)生産用ろ紙No.26(直径185mm、坪量320g/m²)を用いた。また、表2に水溶性高分子(B)とその平均分子量又は1%水溶液の粘度を、表3に界面活性剤(C)を示した。なお、水溶性高分子B-1～B-14は何れも40℃の水で1重量%以上の水溶液を得ることができた。

【0047】

【表1】

化合物No.	化 合 物 名	離 水 度 (%)	標 準 嵩 向 上 度 (g/cm ³)	標 準 白 色 度 向 上 度 (ボ'イント)	標 準 不 透 明 度 向 上 度 (ボ'イント)
A-1	メチルポリシリコサン (信越シリコーンKF96A-1000)	5.9	0.025	1.0	0.9
A-2	グリセリンモノラウリルエーテル	6.6	0.028	1.5	1.1
A-3	ステアリン酸モノグリセライド	5.7	0.026	1.5	1.0
A-4	ペントエリスリトールステアレート (エステル平均置換度45当量%)	5.2	0.028	1.4	1.6
A-5	ソルビタンセスキオレート	5.4	0.023	1.3	1.4
A-6	ラウリン酸モノグリセライド PO 0.4モル付加物	6.0	0.022	1.0	0.9

【0048】

【表2】

水溶性高分子No.	水溶性高分子名	平均分子量	1%水溶液粘度(25°C, mPa·s)
B-1	ポリビニルアルコール部分酸化物(日本合成化学工業、コーセノールGL-03)	14000	—
B-2	ポリビニルアルコール(クラレ、PVA105)	22000	—
B-3	ポリビニルアルコール部分酸化物(クラレ、PVA220)	98000	—
B-4	両性ポリアクリルアミド(花王、マイテンドC-5)	400万	—
B-5	酸化澱粉(王子コーンスター、エースA)	—	2.3
B-6	カチオン化澱粉(置換度0.02)(日本エヌエスシー、CATO302)	—	266
B-7	グアガム(三晶、エムコガムCSAA)	—	3000
B-8	カチオン化澱粉(置換度0.03)(王子コーンスター、エースK504)	—	14
B-9	カチオン化澱粉(置換度0.02)(王子コーンスター、エースK250)	—	2
B-10	カチオン化澱粉(置換度0.04)(王子コーンスター、ヨウセイKH1000)	—	53
B-11	カチオン化澱粉(置換度0.04)(日本食品化工、ネオタック40T)	—	65
B-12	カチオン化澱粉(置換度0.04)(日本エヌエスシー、CATO308)	—	151
B-13	カチオン化澱粉(置換度0.03)(日本コーンスター、V3035)	—	39
B-14	トウモロコシ澱粉(和光純薬、試薬)	—	850

【0049】

【表3】

界面活性剤No.	界面活性剤
C-1	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
C-2	塩化セチルトリメチルアンモニウム
C-3	ステレン／マレイン酸(モル比1／1)の共重合体のナトリウム塩(平均分子量1800)

【0050】(2) 抄紙用紙質向上剤の製造

上記成分を用いて、以下の製造方法により、表4～6に示す抄紙用紙質向上剤を製造した。すなわち、化合物(A)と水溶性高分子(B)、又は化合物(A)と水溶性高分子(B)と界面活性剤(C)を、2Lビーカーに用意した70°Cの温水に均一に添加し、70°Cで均一攪拌してから高圧ホモナイザー(イズミフードマシナリー(株)製HV-OH-1-2.2S型)にて200kg/cm²(20MPa)で1回通過させ乳化して5%[(A)、(B)及び(C)成分の総量]の乳化／分散液を得た。

【0051】実施例

【バルプ原料】バルプ原料としては下記に示される古紙バルプ及びヴァージンバルプを用いた。
 <古紙バルプ>古紙バルプは市中回収された原料古紙(新聞紙／チラシ=70/30%)100部に対し、60°Cの温水及び水酸化ナトリウム1部、珪酸ソーダ3部、30%過酸化水素水3部、脱墨剤として、牛脂／グリセリン(1/1重量比)EOPOブロック付加物(平均付加モル数=EO70モル、P010モル)0.3部を加え、離解後フロテーション処理、水洗、濃度調整を行い得た1%の脱墨バルプス

ラリーを用いた。このもののカナダ標準濾水度(JIS P 8 121)は220mLであった。

【0052】<ヴァージンバルプ1>化学バルプLBK P(広葉樹晒バルプ)を、25℃で叩解機にて離解、叩解して2%のLBK Pスラリーとしたものを用いた。このもののカナダ標準濾水度(JIS P 8121)は440mLであった。

【0053】<ヴァージンバルプ2>機械バルプTMPマット(カナダ標準濾水度(JIS P 8121)が90mL)を、90℃で離解機にて離解して2%のTMPスラリーとしたものを用いた。

【0054】【抄紙方法-1】古紙バルブスラリーを抄紙後のシートのバルブ坪量が60g/m²になるように計り取ってから硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した。次いで表4～6に示す種々の抄紙用紙質向上剤をバルブ100部当たり化合物(A)の有効分として0.5部添加し、丸型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー(面積200cm²)で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、340kPaで2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で2分間乾燥した。乾燥されたシートを20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、白色度、不透明度及び破裂強度を以下の方針で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表4～6に示す。

【抄紙方法-2】LBKPを抄紙後のシートのバルブ坪量が80g/m²になるように計り取ってから硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した。次いで表4～6に示す種々の抄紙用紙質向上剤をバルブ100部当たり化合物

(A)の有効分として0.5部添加し、丸型タッピ抄紙機にて150メッシュワイヤー(面積200cm²)で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、340kPaで5分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で2分間乾燥した。以下、抄紙方法-1と同様の評価を行った。結果を表4～6に示す。

【抄紙方法-3】TMPを抄紙後のシートのバルブ坪量が50g/m²になるように計り取ってから硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した。次いで表7に示す種々の抄

紙用紙質向上剤をバルブ100部当たり化合物(A)の有効分として0.7部添加し、丸型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー(面積200cm²)で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、340kPaで5分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で2分間乾燥した。以下、抄紙方法-1と同様の評価を行った。結果を表7に示す。

【0055】<評価項目・方法>

・緊度

10 調湿されたシートの坪量(g/m²)と厚み(mm)を測定し、下記計算式により緊度(g/cm³)を求めた。

$$\text{緊度} = (\text{坪量}) / (\text{厚み}) \times 0.001$$

緊度は小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・白色度

JIS P 8123ハンター白色度による。白色度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

・不透明度

JIS P 8138A法による。不透明度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

・破裂強度

紙力測定項目としてJIS P 8112法により破裂強度を測定した。化合物(A)単独使用時の紙力100に対して105以上は有意差として十分に認識される。

・乳化安定性

前記の方法で得られた5%(A)、(B)及び(C)成分の総量)の乳化/分散液を直径2cm、高さ30cmのガラス管に高さ20cmまで注入し、20℃の恒温槽にガラス管を浸し乳化安定性を評価した。試験開始後1日間以内で分離すれば×、1日間以上分離しなければ○、1ヶ月間分離しなければ◎とした。なお、分離とはガラス管内の乳化/分散液が液面又は液底から5mm以上のところに乳化/分散液層と水層の境界面を生じた場合をいう。

【0056】

【表4】

紙質 向上剤 No.	配合成分			重量比			古紙パルプ				LBKP			
	化合物 (A)	水溶性 高分子 (B)	界面 活性剤 (C)	化合物 (A)	水溶性 高分子 (B)	界面 活性剤 (C)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボ'イント)	不透明度 (ボ'イント)	破裂強度 (kPa)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボ'イント)	不透明度 (ボ'イント)	破裂強度 (kPa)
本発明品	1 A-1 B-4	—	70	30	0	0.340	54.2	91.6	167	0.597	89.0	87.0	179	
	2 A-2 B-4	—	70	30	0	0.325	55.1	92.2	165	0.584	89.7	87.8	176	
	3 A-3 B-4	—	70	30	0	0.328	55.0	92.4	164	0.587	89.5	87.6	173	
	4 A-4 B-4	—	70	30	0	0.324	56.0	92.7	163	0.582	89.9	88.0	172	
	5 A-5 B-4	—	70	30	0	0.334	54.7	91.9	162	0.593	89.2	87.3	172	
	6 A-6 B-4	—	70	30	0	0.330	54.8	91.9	163	0.589	89.5	87.8	173	
比較品	1 A-1 —	—	100	0	0	0.355	53.5	90.9	132	0.612	88.5	86.5	129	
	2 A-2 —	—	100	0	0	0.340	54.4	91.5	128	0.598	89.3	87.2	126	
	3 A-3 —	—	100	0	0	0.343	54.3	91.7	129	0.602	89.0	87.0	127	
	4 A-4 —	—	100	0	0	0.339	55.3	92.0	128	0.597	89.5	87.3	124	
	5 A-5 —	—	100	0	0	0.349	54.0	91.2	129	0.608	88.7	86.7	128	
	6 A-6 —	—	100	0	0	0.345	54.1	91.2	130	0.604	89.0	87.1	128	
	7 —	—	—	0	0	0	0.376	52.8	90.3	167	0.637	87.9	84.6	177

【0057】

【表5】

紙質 向上剤 No.	配合成分			重量比			古紙パルプ				LBKP			
	化合物 (A)	水溶性 高分子 (B)	界面 活性剤 (C)	化合物 (A)	水溶性 高分子 (B)	界面 活性剤 (C)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボ'イント)	不透明度 (ボ'イント)	破裂強度 (kPa)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボ'イント)	不透明度 (ボ'イント)	破裂強度 (kPa)
本発明品	7 A-4 B-4	—	25	75	0	0.336	55.5	92.2	215	0.593	89.6	87.5	231	
	8 A-4 B-1	—	70	30	0	0.324	56.0	92.7	142	0.581	89.8	87.9	140	
	9 A-4 B-2	—	70	30	0	0.325	55.9	92.6	156	0.581	89.8	88.0	166	
	10 A-4 B-3	—	70	30	0	0.324	55.9	92.7	160	0.582	89.9	87.9	170	
	11 A-4 B-5	—	70	30	0	0.324	56.0	92.7	141	0.581	89.8	87.9	138	
	12 A-4 B-6	—	70	30	0	0.325	55.9	92.6	158	0.583	89.7	87.8	168	
	13 A-4 B-7	—	70	30	0	0.341	55.4	92.1	168	0.595	89.5	87.4	177	

【0058】

【表6】

紙質 向上剤 No.	配合成分			重量比			古紙パルプ				LBKP				乳化 安定性	
	化合物 (A)	水溶性 高分子 (B)	界面 活性剤 (C)	化合物 (A)	水溶性 高分子 (B)	界面 活性剤 (C)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボイント)	不透明度 (ボイント)	破裂強度 (kPa)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボイント)	不透明度 (ボイント)	破裂強度 (kPa)		
本 發 明 品	14	A-4	B-4	C-1	69.86	29.94	0.2	0.323	56.1	92.7	164	0.581	90.0	88.1	173	◎
	15	A-4	B-4	C-2	69.86	29.94	0.2	0.322	56.2	92.8	160	0.579	90.0	88.2	169	◎
	16	A-4	B-4	C-3	69.86	29.94	0.2	0.324	56.0	92.7	164	0.581	89.9	88.1	173	◎
	17	A-4	B-4	C-1	69.97	29.99	0.04	0.323	56.0	92.7	164	0.578	90.0	88.1	172	◎
	18	A-4	B-4	C-1	52.5	22.5	25	0.324	56.0	92.7	163	0.579	89.9	88.0	171	◎
	19	A-4	B-4	C-1	70	30	0.0005	0.324	56.1	92.7	161	0.581	90.0	88.0	171	○
	20	A-4	B-4	C-1	28	12	60	0.325	55.9	92.6	160	0.583	89.8	87.9	170	○
	4	A-4	B-4	—	70	30	0	0.324	56.0	92.7	163	0.582	89.9	88.0	172	○
比較品	4	A-4	—	—	100	0	0	0.339	55.3	92.0	128	0.597	89.5	87.3	124	×

【0059】

【表7】

紙質 向上剤 No.	配合成分			重量比			TMP				
	化合物 (A)	水溶性高分子 (B)	界面活性剤 (C)	化合物 (A)	水溶性高分子 (B)	界面活性剤 (C)	緊度 (g/cm ³)	白色度 (ボイント)	不透明度 (ボイント)	破裂強度 (kPa)	
本 發 明 品	21	A-4	B-2	—	50	50	0	0.321	52.5	86.8	57
	22	A-4	B-3	—	50	50	0	0.320	52.7	87.0	56
	23	A-4	B-4	—	50	50	0	0.322	52.9	87.2	64
	24	A-4	B-5	—	50	50	0	0.318	53.2	87.4	59
	25	A-4	B-8	—	50	50	0	0.307	53.4	87.7	61
	26	A-4	B-9	—	50	50	0	0.311	53.3	87.7	63
	27	A-4	B-10	—	50	50	0	0.308	53.7	88.3	59
	28	A-4	B-11	—	70	30	0	0.306	53.5	88.2	56
	29	A-4	B-11	—	50	50	0	0.309	54.0	87.8	61
	30	A-4	B-11	C-1	45	45	10	0.308	53.9	87.9	58
比較品	31	A-4	B-12	—	50	50	0	0.300	54.1	87.5	59
	32	A-4	B-13	—	50	50	0	0.308	53.7	87.9	60
	33	A-4	B-14	—	50	50	0	0.316	52.8	87.0	55
5	A-4	—	—	100	0	0	0.309	53.1	87.5	48	
6	A-4	—	C-1	90	0	10	0.298	53.7	88.0	46	
7	—	—	—	0	0	0	0.336	50.9	86.0	67	

【0060】表4～7より本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、古紙パルプ、ヴァーチンパルプ(LBKP、TMP)の何れにおいても、嵩、白色度、不透明度が向上し、更に紙力が向上したパルプシートが得られることがわかる。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、少量添加でも紙の軽量

化と古紙パルプの増配合で要望される嵩向上、白色度向上や不透明度向上等の少なくとも2つを達成し、且つ紙力を向上できる抄紙用紙質向上剤が提供される。また、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、嵩、白色度、不透明度が向上し、更に紙力も向上したパルプシートを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
 C 08 L 3/00
 5/00
 29/04
 33/26
 83/04
 101/14
 D 21 H 17/37

(72) 発明者 ▲高▼橋 広通
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
 究所内

F I
 C 08 L 3/00
 5/00
 29/04
 33/26
 83/04
 101/14
 D 21 H 17/37

F ターム (参考) 4J002 AB041 AB051 BE021 BG131
 CP032 EH056 EN096 EN136
 EP016 EP026 EU116 GD00
 4L055 AA03 AC03 AC06 AC09 AG32
 AG47 AG48 AG52 AG64 AG72
 AG77 AG82 AG84 AG86 AG88
 AH16 AH29 AH50 BD12 EA06
 EA08 EA11 EA25 EA30 FA12
 FA16 FA20 GA04 GA15